

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

543141

(43) 国際公開日
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

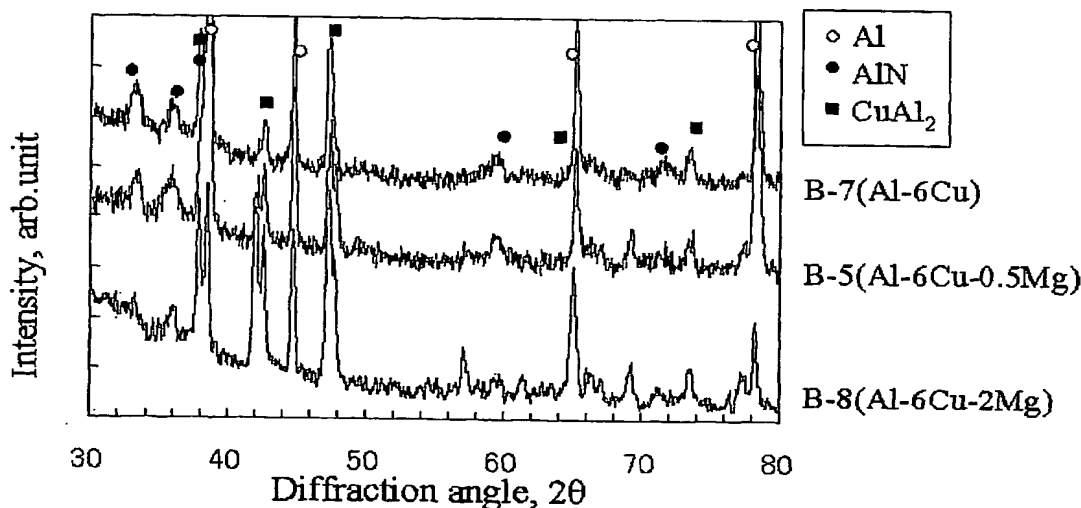
(10) 国際公開番号
WO 2004/065653 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 8/36
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000642
- (22) 国際出願日: 2004年1月26日 (26.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-015629 2003年1月24日 (24.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人応用科学研究所 (RESEARCH INSTITUTE FOR APPLIED SCIENCES) [JP/JP]; 〒6068202 京都府京都市左京区田中大堰町4番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 相澤 龍彦 (AIZAWA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒2010004 東京都狛江市岩戸北2-5-5 Tokyo (JP).
- (73) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑原 秀行 (KUWAHARA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒6068202 京都府京都市左京区田中大堰町4番地 財団法人応用科学研究所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒1020093 東京都千代田区平河町2丁目3番11号 花菱イマス平河町ビル4階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ALUMINUM MATERIAL HAVING AlN REGION ON THE SURFACE THEREOF AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 表面にAlN域を有するアルミニウム材料及びその製造方法



(57) Abstract: An aluminum material having, on the surface thereof, an AlN region which has a great film thickness, is uniform within the region and exhibits a high adhesion to a base material; and a method for producing the aluminum material, which comprises a step of providing an aluminum material comprising CuAl_2 , and a step of subjecting said aluminum material to plasma nitriding, to thereby form the aluminum nitride (AlN) region on the surface of the aluminum material.

(57) 要約: 本発明は、AlN域の膜厚が厚く、域内において均一であり、母材との密着性が高い、AlN域を表面に有するアルミニウム材料、及びその製造方法を提供する。本発明は、 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程、及び該アルミニウム材料をプラズマ窒化する工程を有し、これによりアルミニウム材料の表面に窒化アルミニウム (AlN) 域を生成する、AlN域を表面に有するアルミニウム材料の製造方法を提供する。

WO 2004/065653 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

表面にAlN域を有するアルミニウム材料及びその製造方法

技術分野

本発明は、アルミニウム材料の表面に短時間で厚膜の窒化アルミニウムを製造する方法、及び該製法によって得られる、厚膜の窒化アルミニウム域をその表面に有するアルミニウム材料に関する。

背景技術

従来より、アルミニウム材料又はアルミニウム合金の表面に窒化アルミニウムを形成して、耐摩耗性を向上させる手法が種々提案されている。例えば、特開昭60-211061号公報（文献1）は、アルミニウムなどの被処理材表面を活性化する工程及びグロー放電を発生させて該被処理材表面をイオン窒化して窒化アルミニウム層を表面に形成する工程を有する窒化アルミニウム層を有するアルミニウム材料の製法を開示する。

また、特開平5-179420号公報（文献2）は、特開昭60-211061号公報の欠点、即ちAlNの膜厚の薄さ、耐摩耗性の不均一性、AlNと母材との不十分な密着性などを改善した方法を開示する。即ち、特開平5-179420号公報は、アルミニウムなどの母材、該母材表面上にAl-Agの金属間化合物層、及び該金属間化合物層上にAlN層を有する耐摩耗性に優れたアルミニウム材を開示している。

しかしながら、文献1は、文献2にも記載されているように、形成できるAlN層の膜厚がせいぜいで10数 μm 、実際には数 μm 程度が限界であり、十分な厚さを形成することができなかった。また、数 μm ～10数 μm のAlN層を形成するには長時間、例えば24時間超を要し、コスト面においても不所望の方法であった。得られるAlN層も不均一であるために、所望の耐摩耗性を得ることができなかった。さらに、被処理材であるアルミニウムとの密着性も良好でなく、剥離などが観察され、この点においても所望のものは得ることができなかった。

また、文献2は、文献1の欠点を幾分解決しているが、AlNの膜厚が10 μ

mを越えるとクラックが生じる問題（文献2 [0036]）を有している。また、中間層としてAgを用いるため、コスト面において不所望の方法であった。さらに、文献2では、次のように、材料を選択する上での制限を受けることとなる。即ち、1）アルミニウム材料に銀を含まなければならないこと、2）銀を含有する中間層を「膜状」に析出させなければならないこと。また、これらの制限に留まらず、該中間層を介してAlNが形成されているため、母材となるアルミニウム材料とAlNとの密着強度が、該中間層に依存し、機械的強度の選択性が喪失するなどの問題点を有していた。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、AlN層を表面に有するアルミニウム材料の従来の製法に生じていた課題を解決することにある。

具体的には、本発明の目的は、厚膜のAlN域を表面に有するアルミニウム材料を短時間で製造する方法を提供することにある。特に、本発明の目的は、上記目的とは別に、又は上記目的に加えて、AlN域の膜厚が厚く、域内において均一であり、母材との密着性が高い、AlN域を表面に有するアルミニウム材料の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、厚膜のAlN域を表面に有するアルミニウム材料、特にAlN域の膜厚が厚く、域内において均一であり、母材との密着性が高い、AlN域を表面に有するアルミニウム材料を提供することにある。

本発明者らは、AlNの生成及び成長の核としてCuAl₂が有効であることを見出した。即ち、本発明者らは、CuAl₂を有するアルミニウム材料を母材として用いてAlN域をその表面の所定領域に有するアルミニウム材料を提供できることを見出した。具体的には、本発明者らは、以下の発明を見出した。

<1> CuAl₂を有するアルミニウム材料を準備する工程、及び該アルミニウム材料をプラズマ窒化する工程を有し、これにより前記アルミニウム材料の表面に窒化アルミニウム（AlN）域を生成する、AlN域を表面に有するアルミニウム材料の製造方法。

< 2 > 上記< 1 >において、プラズマ窒化工程前に、アルミニウム材料をスパッタリング処理しアルミニウム材料の表面に存在する Al_2O_3 を除去する工程をさらに有するのがよい。

< 3 > 上記< 1 >又は< 2 >において、プラズマ窒化工程を $-167 \sim 630^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-167 \sim 550^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-167 \sim 450^\circ\text{C}$ で行うのがよい。

< 4 > 上記< 1 >～< 3 >のいずれかにおいて、プラズマ窒化工程は、活性化した第1の窒化性気体雰囲気下において、 $-50\text{V} \sim -50\text{kV}$ のパルス電圧をアルミニウム材料に $0.1\mu\text{s} \sim 10\text{ms}$ 印加する印加工程とその後の $0.1\mu\text{s} \sim 100\text{ms}$ の印加休止工程とからなる処理工程を有するか、又は $-50 \sim -800\text{V}$ の連続した直流電圧を印加する処理工程を有するのがよい。

< 5 > 上記< 4 >において、第1の窒化性気体は、窒素と水素とからなる気体を有する気体、及び／又は窒素ガスと水素ガスとを有する気体であるのがよい。窒素と水素とからなる気体を有する気体の場合、 NH_3 又は NH_3 と不活性ガスとの混合気体であるのがよい。窒素ガスと水素ガスとを有する気体の場合、窒素ガス分圧が $0.01 \sim 40\text{Torr}$ 及び水素ガス分圧が $0.01 \sim 100\text{Torr}$ であるのがよい。より好ましくは、第1の窒化性気体は、窒素ガス：水素ガスの分圧比が1：3であるか、及び／又は窒素と水素のモル比（N：H）が1：3であるのがよい。

< 6 > 上記< 1 >～< 5 >のいずれかにおいて、プラズマ窒化工程において、 AlN を $0.05\mu\text{m}/\text{時}$ 以上、好ましくは $0.5 \sim 50\mu\text{m}/\text{時}$ で生成するのがよい。

< 7 > 上記< 2 >～< 6 >のいずれかにおいて、スパッタリング処理工程は、化学的反応活性化した第2の窒化性気体雰囲気下で、前記アルミニウム材料を陰極として直流電圧 $-50\text{V} \sim -4000\text{V}$ を印加して行うのがよく、第2の窒化性気体は窒素でありその分圧が $0.01 \sim 20\text{Torr}$ であるのがよい。

< 8 > 上記< 1 >～< 7 >のいずれかにおいて、得られたアルミニウム材料の AlN 域中に CuAl_2 を有するのがよい。

< 9 > 表面に AlN 域を有するアルミニウム材料であって、前記 AlN 域に

CuAl₂を有するアルミニウム材料。

<10> 表面にAlN域を有するアルミニウム材料であって、前記AlN域にCuAl₂が微細分散してなるアルミニウム材料。

<11> 上記<9>又は<10>において、AlN域はその厚さが0.1 μm以上、好ましくは2~2000 μm、より好ましくは4~200 μmであるのがよい。

<12> 上記<9>~<11>のいずれかにおいて、AlN域はその生成速度が0.05 μm/時以上、好ましくは0.5~50 μm/時であるのがよい。

<13> 上記<9>~<12>のいずれかにおいて、AlN域はそのビッカース硬度(Hv)が4 GPa以上、好ましくは7~15 GPa、より好ましくは7~14 GPaであるのがよい。

<14> 上記<9>~<13>のいずれかにおいて、AlN域はその熱伝導率が100 W/mK以上、好ましくは100~340 W/mKであるのがよい。

<15> 上記<9>~<14>のいずれかにおいて、AlN域とアルミニウム材料との引張破断強度が、該アルミニウム材料の引張破断強度以上、15 GPa以下、好ましくは7~11 GPaであるのがよい。

<16> Cuを含むAl合金を溶体化温度で溶体化処理を施す溶体化工程；前記工程により得られた合金を、前記溶体化温度よりも低い時効析出温度で加熱処理してCuAl₂を析出させて、CuAl₂を有するアルミニウム材料を得る時効析出工程；及び該アルミニウム材料をプラズマ窒化するプラズマ窒化工程を有し、これにより前記アルミニウム材料の表面に窒化アルミニウム(AlN)域を生成する、AlN域を表面に有するアルミニウム材料の製造方法。

<17> 上記<16>において、プラズマ窒化工程は、その温度を制御することにより、溶体化工程及び時効析出工程のうちのいずれか一方の工程又は双方の工程、特に時効析出工程を兼ねることができる。

<18> 上記<16>又は<17>において、プラズマ窒化工程前に、アルミニウム材料をスパッタリング処理しアルミニウム材料の表面に存在するAl₂O₃を除去するスパッタリング処理工程をさらに有するのがよい。

<19> 上記<18>において、スパッタリング処理工程は、その温度を制

御することにより、溶体化工程及び時効析出工程のうちのいずれか一方の工程又は双方の工程、特に時効析出工程を兼ねることができる。

<20> 上記<18>又は<19>において、スパッタリング処理工程の温度を、時効析出温度よりも少なくとも10℃低い温度、好ましくは時効析出温度よりも10～50℃低い温度とするのがよい。これにより、時効析出工程におけるCuAl₂の析出形態をほぼ変化させないことができる。

<21> 上記<16>～<20>のいずれかにおいて、プラズマ窒化工程を-167～630℃、好ましくは-167～550℃、より好ましくは-167～450℃で行うのがよい。

<22> 上記<16>～<21>のいずれかにおいて、プラズマ窒化工程の温度を、時効析出温度よりも少なくとも10℃低い温度、好ましくは時効析出温度よりも10～50℃低い温度とするのがよい。これにより、時効析出工程におけるCuAl₂の析出形態をほぼ変化させないことができる。

<23> 上記<16>～<22>のいずれかにおいて、プラズマ窒化工程は、活性化した第1の窒化性気体雰囲気下において、-50V～-50kVのパルス電圧をアルミニウム材料に0.1μs～10ms印加する印加工程とその後の0.1μs～100msの印加休止工程とからなる処理工程を有するか、又は-50～-800Vの連続した直流電圧を印加する処理工程を有するのがよい。

<24> 上記<23>において、第1の窒化性気体は、窒素と水素とからなる気体を有する気体、及び／又は窒素ガスと水素ガスとを有する気体であるのがよい。窒素と水素とからなる気体を有する気体の場合、NH₃又はNH₃と不活性ガスとの混合気体であるのがよい。窒素ガスと水素ガスとを有する気体の場合、窒素ガス分圧が0.01～40Torr及び水素ガス分圧が0.01～100Torrであるのがよい。より好ましくは、第1の窒化性気体は、窒素ガス：水素ガスの分圧比が1：3であるか、及び／又は窒素と水素のモル比(N：H)が1：3であるのがよい。

<25> 上記<16>～<24>のいずれかにおいて、プラズマ窒化工程において、AlNを0.05μm/時以上、好ましくは0.5～50μm/時で生成するのがよい。

< 26 > 上記< 18 >～< 25 >のいずれかにおいて、スパッタリング処理工程は、化学的反応活性化した第2の窒化性気体雰囲気下で、前記アルミニウム材料を陰極として直流電圧－50V～－4000Vを印加して行うのがよく、第2の窒化性気体は窒素でありその分圧が0.01～20 Torrであるのがよい。

< 27 > 上記< 16 >～< 26 >のいずれかにおいて、得られたアルミニウム材料のAlN域中にCuAl₂を有するのがよい。

図面の簡単な説明

図1は、CuAl₂の存在を示すAl-6CuのSEM像である。

図2は、CuAl₂の存在を示すAl-6Cu-0.5MgのSEM像である。

図3は、CuAl₂の存在を示すAl-6Cu-2MgのSEM像である。

図4は、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用いて調製したB-2（スパッタリング時間：0.5時間）及びB-5（スパッタリング時間：2時間）のX線回折結果（入射角：1°）を示す図である。

図5は、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用いて調製したB-3及びAl-6Cu合金を用いて調製したB-6のX線回折結果（入射角：1°）を示す図である。

図6は、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用いて調製したB-5、Al-6Cu合金を用いて調製したB-7及びAl-6Cu-2Mg合金を用いて調製したB-8のX線回折結果（入射角：1°）を示す図である。

図7は、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用いてプラズマ窒化処理時間を変えて調製したB-1～B-4（時間：2、4、6、8時間）のX線回折結果（入射角：1°）を示す図である。

図8は、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用いて調製したB-2（プラズマ窒化処理時間：4時間）の断面のSEM像を示す図である。

図9は、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用いて調製したB-3（プラズマ窒化処理時間：6時間）の断面のSEM像を示す図である。

図10は、B-2及びB-3の断面の硬度（ビッカース硬度）を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程、及び該アルミニウム材料をプラズマ窒化する工程を有し、これによりアルミニウム材料の表面に窒化アルミニウム (AlN) 域を生成する、 AlN 域を表面に有するアルミニウム材料の製造方法を提供する。

本発明者らは、 AlN の生成及び成長の核として CuAl_2 が母材としてのアルミニウム材料に存在することが、短時間で厚い AlN 層の形成及び母材との密着性を有する AlN 層の形成に有効であることを見出した。

母材として用いるアルミニウム材料は、 CuAl_2 を有する。アルミニウム材料 (母材) に含まれる CuAl_2 の量は、アルミニウム材料表面上に所望となる AlN 域の面積、プラズマ窒化处理条件 (例えば処理時間、処理温度)、などに依存する。母材として用いるアルミニウム材料は、アルミニウム材料全体を100 mass %とした場合、そのCu量が55 mass %以下、好ましくは0.5~6 mass %であるか、若しくはアルミニウム材料全体を100 vol %とした場合、 CuAl_2 のvol %が10 vol %以下、好ましくは0.5~6.5 vol %で、 CuAl_2 を有するのがよい。

上述のように、本発明者らは、 CuAl_2 を核として AlN が成長することを見出した。したがって、 AlN 成長核となる CuAl_2 をアルミニウム材料 (母材) 中に、例えば均一分散することにより、該均一分散した CuAl_2 を核として AlN が成長するため、所定時間のプラズマ窒化处理を行うことにより、アルミニウム材料表面一面に均一な厚さの AlN 層を形成することができる。また、 AlN 成長核となる CuAl_2 をアルミニウム材料 (母材) 表面に、例えば直線状に配置することにより、直線状又は帯状の AlN 層 (AlN 域) をアルミニウム材料表面に形成することができる。

「 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程」には、母材としてアルミニウム材料が CuAl_2 を有しない場合、 CuAl_2 を有するように、該アルミニウム母材を処理する工程も含まれる。この際に用いられる CuAl_2 を有しないアルミニウム母材として、銅を含むアルミニウム合金、及び銅及び銅以外の

合金元素を含むアルミニウム合金などを挙げることができる。また、「 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程」には、市販の、 CuAl_2 を有するアルミニウム合金をそのまま用いる工程も含まれる。

CuAl_2 を有するアルミニウム材料として、 $\text{Al}-6\text{Cu}$ 、 $\text{Al}-6\text{Cu}-0.5\text{Mg}$ 、 $\text{Al}-6\text{Cu}-2\text{Mg}$ 、 $\text{Al}-(0.2-55)\text{Cu}-(0.05-1)\text{Ti}$ 、 $\text{Al}-(0.2-55)\text{Cu}-(0.1-10)\text{Mg}-(0.05-1)\text{Ti}$ などを挙げることができるが、これらに限定されない。また、 CuAl_2 を有するようにアルミニウム母材を処理する工程により、上述のように、 CuAl_2 を種々の形状に配置するように設計することもできる。

なお、用いる材料が CuAl_2 を有しない場合、「 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程」は、次のような工程(1)～(4)により、「 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する」のがよい。即ち、(1) Cu を含む Al 合金($\text{Al}-\text{Cu}$ 合金)の溶製(溶解製造)工程；(2) 鍛造・圧延工程；(3) 溶体化処理工程；及び(4) 時効析出処理工程；である。

ここで、(1) 溶製工程は、用いる材料が Al 単体、 Cu 単体などの場合に用いる工程であり、 Cu を含む Al 合金、例えば $\text{Al}-\text{Cu}$ 合金を得る工程である。

(2) 鍛造・圧延工程は、得られた Al 合金を鍛造及び／又は圧延する工程である。

また、(3) 溶体化工程は、 Al 合金を Al 以外の元素(例えば $\text{Al}-\text{Cu}$ 合金であれば Cu)の溶解度以上の温度(溶体化温度)に加熱して Al 以外の元素を過飽和に溶解させ、十分に固溶し終わった後に、 Al 以外の元素又はそれを含む結晶などが生じない冷却速度で急冷し、常温で過飽和の固溶状態を調製する工程である。なお、 $\text{Al}-\text{Cu}$ 合金などの場合、(4) 時効析出処理工程を経ないで、溶体化工程の冷却速度をゆっくりとする(徐冷する)ことにより、 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備することもできる。

さらに、(4) 時効析出処理工程は、(3) 溶体化工程の溶体化温度よりも低い温度で加熱保持することにより、 CuAl_2 を析出させる工程である。一般には、この(4) 時効析出処理工程により、 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備することができる。なお、後述するスパッタリング工程及び／又はプラズマ窒

化工程での温度及び／又は時間などの条件によっては、該工程の際に、 CuAl_2 を析出させることができる。したがって、後述するスパッタリング工程及び／又はプラズマ窒化工程は、その工程自身が、時効析出処理工程、即ち「 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程」として作用する場合もある。

なお、アルミニウム材料は、バルクであっても、粉体であってもよい。ここで、粉体とは、平均粒径1mm程度のチップ材から平均粒径1 μm 粉末を意味する。したがって、本発明により、その表面の所定領域にAlN域を有するアルミニウム粉体材料を提供することも、その表面の所定領域にAlN域を有するアルミニウムバルク材料を提供することもできる。

アルミニウム材料の準備工程後、該アルミニウムをプラズマ窒化する工程に付される。但し、プラズマ窒化前に、アルミニウム材料の表面に存在する Al_2O_3 を除去する工程、例えばスパッタリング処理工程に付するのがよい。

Al_2O_3 除去工程は、従来より行われている工程を用いることができる。例えば、塩素イオンによる還元、アルゴンイオンスパッタリングなどを挙げることができるが、これらに限定されない。但し、本発明において、後の行うプラズマ窒化処理との関係上、 Al_2O_3 除去工程は、母材としてのアルミニウム材料を容器内に配置し、該容器内を真空下とし、その後、窒化性気体下、好ましくは窒素1 Torr下で、該アルミニウム材料を陰極として直流電圧-50V~-4000Vを印加して、1分~数時間、アルミニウム材料をスパッタリング処理するのが好ましい。

スパッタリング処理工程は、化学的反応活性化した第2の窒化性気体雰囲気下で行うのがよい。ここで、「第2の窒化性気体」は、 N_2 ガスのみ、又は N_2 ガスと不活性ガス（例えばArガス）との混合気体であるのがよい。

なお、前述のように、スパッタリング工程は、その温度及び／又は時間などの条件によっては、「時効析出処理工程」を兼ねる場合、即ち「 CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程」を兼ねる場合もある。

次いで、アルミニウム材料は、プラズマ窒化工程に付される。この工程によりアルミニウム材料の表面に窒化アルミニウム（AlN）域が形成される。

プラズマ窒化工程は、以下のような条件で行うのがよい。即ち、温度条件は、

-167~630℃、好ましくは-167~550℃、より好ましくは-167~450℃で行うのがよい。また、温度以外の条件として、プラズマ窒化工程は、活性化した第1の窒化性気体雰囲気下で、アルミニウム材料を陰極として-50V~-50kV、好ましくは-50~-1000Vのパルス電圧を0.1μs~10ms、好ましくは0.1μs~1ms印加する印加工程とその後の0.1μs~100ms、好ましくは10μs~100msの印加休止工程とからなる処理工程を有するか、又は-50~-800Vの連続した直流電圧を印加する処理工程を有するのがよい。なお、印加工程と印加休止工程とからなる処理工程を行う場合、印加工程と印加休止工程とのセットを複数セット行うのがよい。処理工程は、AlNの所望の厚さに依存して、その処理時間が異なるが、一般に処理工程は0.5時間以上、例えば0.5~100時間行うことができる。

なお、前述のように、プラズマ窒化工程は、その温度及び/又は時間などの条件によっては、「時効析出処理工程」を兼ねる場合、即ち「CuAl₂を有するアルミニウム材料を準備する工程」を兼ねる場合もある。

スパッタリング工程及び/又はプラズマ窒化工程の温度によって、アルミニウム材料中のCuAl₂は、その析出形態が変化する。即ち、スパッタリング工程及び/又はプラズマ窒化工程の温度が、上述の(4)時効析出処理工程の温度(仮に「T_j」とする)近傍であるか、例えば(T_j-10)℃よりも高いと、アルミニウム材料中のCuAl₂は、その析出形態が変化する。したがって、スパッタリング工程及び/又はプラズマ窒化工程中に、アルミニウム材料中のCuAl₂の析出形態を変化させる意図がない場合、スパッタリング工程及び/又はプラズマ窒化工程の温度は、(4)時効析出処理工程の温度よりも少なくとも10℃低い温度((T_j-10)℃以下)、好ましくは10~50℃低い温度((T_j-10)~(T_j-50)℃)であるのがよい。一方、スパッタリング工程及び/又はプラズマ窒化工程中に、アルミニウム材料中のCuAl₂の析出形態を変化させてもよい場合には、所望の析出形態に依存した温度を選択することができる。

また、プラズマ窒化工程の雰囲気は、第1の窒化性気体雰囲気であるのがよい。ここで、第1の窒化性気体は、窒素と水素とからなる気体を有する気体、及び/又は窒素ガスと水素ガスとを有する気体であるのがよい。「窒素と水素とからなる

「窒素と水素とからなる気体を有する気体」とは、例えば NH_3 ガスと例えば不活性ガス（例えば Ar ガス）との混合気体をいう。また、「窒素ガスと水素ガスとを有する気体」とは、 H_2 ガス及び N_2 ガスのみからなる気体であっても、これに例えば不活性ガス（例えば Ar ガス）をさらに有する気体であってもよい。「窒素と水素とからなる気体を有する気体」は、 NH_3 ガス、又は NH_3 ガスと Ar ガスとの混合気体であるのがよい。「窒素ガスと水素ガスとを有する気体」は、窒素ガス分圧が $0.01 \sim 40 \text{ Torr}$ 及び水素ガス分圧が $0.01 \sim 100 \text{ Torr}$ である気体であるのがよい。第1の窒化性気体は、例えば NH_3 ガス、 H_2 ガス及び N_2 ガスを有する気体であってもよい。好ましくは、第1の窒化性気体は、窒素ガス：水素ガスの分圧比が $1 : 3$ であるか、又は窒素：水素がモル比が $1 : 3$ であるのがよい。

本発明のプラズマ窒化工程は、 AlN を $0.05 \mu\text{m}/\text{時}$ 以上、好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}/\text{時}$ で生成することができる。

特に、プラズマ窒化工程の初期段階（窒化工程開始から4時間まで）は、 AlN 形成速度が $10 \sim 13 \mu\text{m}/\text{時}$ であるが、次の段階（窒化工程後4～6時間）は、 AlN 形成速度が $10 \sim 30 \mu\text{m}/\text{時}$ である。

上記方法により、本発明は、その表面に AlN 域を有するアルミニウム材料を提供することができる。

AlN 域の厚さは、上述の方法の種々のパラメータを変化させることにより、特にプラズマ窒化工程のパラメータ、例えばプラズマ窒化時間などを変化させることにより、制御することができる。例えば、 AlN 域の厚さは、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、例えば $2 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 200 \mu\text{m}$ とすることができる。

本発明により得られたアルミニウム材料は、その表面に AlN 域を有する。該 AlN 域は、 CuAl_2 を有する。 CuAl_2 は、母材となるアルミニウム材料表面に垂直な柱状状態、及び／又は微細な粒状状態、及び／又は形成された AlN 域と母材となるアルミニウム材料表面との界面に膜状状態で AlN 域内に存在する。 CuAl_2 の形態は、 AlN の形成条件、特に温度条件に依存する。なお、

CuAl₂の存在により、AlNの成長・形成を促すことができるものと考えられる。

形成されたAlN域と母材となるアルミニウム材料表面との界面にCuAl₂が膜状に形成された物質、即ち、アルミニウム材料層、CuAl₂層、及びAlN層がこの順で形成された物質は、放熱基板として用いることができる。即ち、AlNは、電気絶縁性であるが優れた熱伝導性を有し、且つ内部のCuAl₂及びアルミニウム材料は、高強度且つ優れた熱伝導性を有するため、これらの層を組み合わせた物質は、放熱基板として用いることができる。

また、本発明は、そのAlN域のビッカース硬度(Hv)が4GPa以上、好ましくは8~15GPaであるアルミニウム材料を提供することができる。特に、本発明により得られたアルミニウム材料は、AlN域の厚さが厚いため、AlN表面だけでなく、AlN断面についてのビッカース硬度を測定することができる。

本発明により得られたAlN域は、母材であるアルミニウム材料との密着性が高い。例えば、AlN域と母材となるアルミニウム材料との引張破断強度が、該アルミニウム材料の引張破断強度以上、15GPa以下、好ましくは8~11GPaである。なお、本明細書において、特記しない限り、「AlN域と母材となるアルミニウム材料との引張破断強度」とは、母材となるアルミニウム材料のビッカース硬度(Hv)とAlN域のビッカース硬度(Hv)との差をいい、AlN域を母材となるアルミニウム材料から剥離するのに必要な強度を示している。

AlNは、その熱伝導率が100~340W/mKであるため、本発明により得られたアルミニウム材料は、所定領域にAlN域を有する放熱板として応用することができる。

また、本発明により得られた、その表面にAlN域を有するアルミニウム材料は、摺動機械部品、自動車エンジン部品、樹脂成形試作用金型、半導体用放熱基板などとして応用することができる。

実施例

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例 1 :

母材として、表 1 に示すアルミニウム合金 A-1 ~ A-3 をそれぞれ約 1.3 g (寸法: 厚さ約 10 mm × 約 8 mm × 約 6 mm) 準備した。後述の処理に付する前に、アルミニウム合金 A-1 ~ A-3 の SEM 像を観察したところ、図 1 ~ 図 3 に示すように、いずれも CuAl_2 を確認した。

表 1.

アルミニウム合金	組成
A-1	$\text{Al}-6\text{Cu}$
A-2	$\text{Al}-6\text{Cu}-0.5\text{Mg}$
A-3	$\text{Al}-6\text{Cu}-2\text{Mg}$

各アルミニウム合金を密閉容器内に配置し、容器内を真空にした後、400℃、1 torr 窒素下でアルミニウム合金表面をスパッタリング工程を行った。スパッタリング工程の条件は、アルミニウム合金を陰極として、直流電圧 -250 ~ -270 V; 0.1 ~ 0.2 A; 時間: 0.5 時間又は 2 時間であった。その後、1 torr 窒素 (N_2) 及び 3 torr 水素 (H_2) 下、得られたアルミニウム合金を陰極として、パルス電圧: -200 V; 0.2 A; 及び 673 K の条件下で、2 時間、4 時間、6 時間又は 8 時間、プラズマ窒化処理を行い、表面に窒化アルミニウム (AlN) 層を有するアルミニウム合金 B-1 ~ B-8 を得た。なお、パルス電圧は、印加 16 ms と印加休止 32 ms とを繰り返し印加した。アルミニウム合金 B-1 ~ B-8 の、用いた母材の組成、用いたスパッタリング時間、及びプラズマ窒化時間を表 2 に示す。

表 2.

	母材	スパッタリング 時間(h)	プラズマ窒化 時間(h)	備考
B-1	Al-6Cu-0.5Mg	0.5	2	図 7
B-2	Al-6Cu-0.5Mg	0.5	4	図 4、図 7
B-3	Al-6Cu-0.5Mg	0.5	6	図 5、図 7
B-4	Al-6Cu-0.5Mg	0.5	8	図 7
B-5	Al-6Cu-0.5Mg	2	4	図 4
B-6	Al-6Cu	0.5	6	図 5
B-7	Al-6Cu	2	4	図 6
B-8	Al-6Cu-2Mg	2	4	図 6

図 4 に、母材として Al-6Cu-0.5Mg 合金を用いて調製した B-2（スパッタリング時間：0.5 時間）及び B-5（スパッタリング時間：2 時間）の X 線回折結果（入射角：1°）を示す。B-2、B-5 のいずれにおいても AlN の存在が確認できた。このことから、Al₂O₃ を除去する前処理であるスパッタリング時間が短くても、その表面に AlN を形成できることがわかる。

図 5 に、母材として Al-6Cu 合金及び Al-6Cu-0.5Mg 合金を用いて調製した、それぞれ B-6（Al-6Cu）及び B-3（Al-6Cu-0.5Mg）の X 線回折結果（入射角：1°）を示す。B-3、B-6 のいずれにおいても AlN の存在が確認できた。

また、図 6 に、母材として Al-6Cu 合金、Al-6Cu-0.5Mg 合金及び Al-6Cu-2Mg 合金を用いて調製した、それぞれ B-7（Al-6Cu）、B-5（Al-6Cu-0.5Mg）及び B-8（Al-6Cu-2Mg）の X 線回折結果（入射角：1°）を示す。B-5、B-7、B-8 のいずれにおいても AlN の存在が確認できた。

図 5 及び図 6 から、CuAl₂ が存在するアルミニウム又はアルミニウム合金を用い、且つ本実施例の方法により、表面に AlN を有する材料を調製できることがわかる。

図7に、母材としてAl-6Cu-0.5Mg合金を用い、プラズマ窒化処理時間をそれぞれ2時間、4時間、6時間及び8時間として調製したB-1～B-4のX線回折結果（入射角：1°）を示す。図7から、処理時間が長くなるとAlのピークが相対的に小さくなり、AlNのピークが相対的に大きくなっているのがわかる。このことから母材表面にAlNが形成されていることがわかる。また、CuAl₂のピークは、どの処理時間においても確認される。これは、プラズマ窒化処理時間に依らず、CuAl₂は表面又はその近傍に存在し、このCuAl₂がAlNの形成を促進しているものと考えられる。

図8及び図9はそれぞれ、B-2及びB-3の断面のSEM像を示す。また、図10は、B-2及びB-3の断面の硬度（ビッカース硬度）を測定した結果を示す。図10中、横軸はB-2及びB-3の表面からの距離（μm）を示し、縦軸はビッカース硬度（単位GPa）を示す。

図8及び図9並びに図10から、B-2（4時間窒化処理）はそのAlN層の厚さが約40μm、B-3（6時間窒化処理）はそのAlN層の厚さが約80μmであることがわかる。また、図8及び図9から、母材とAlN層とが密着していることがわかる。さらに、図8及び図9に、AlN層中に白い領域が観察される。この白い領域はエネルギー分散型X線分析によりCuAl₂であることを確認した。

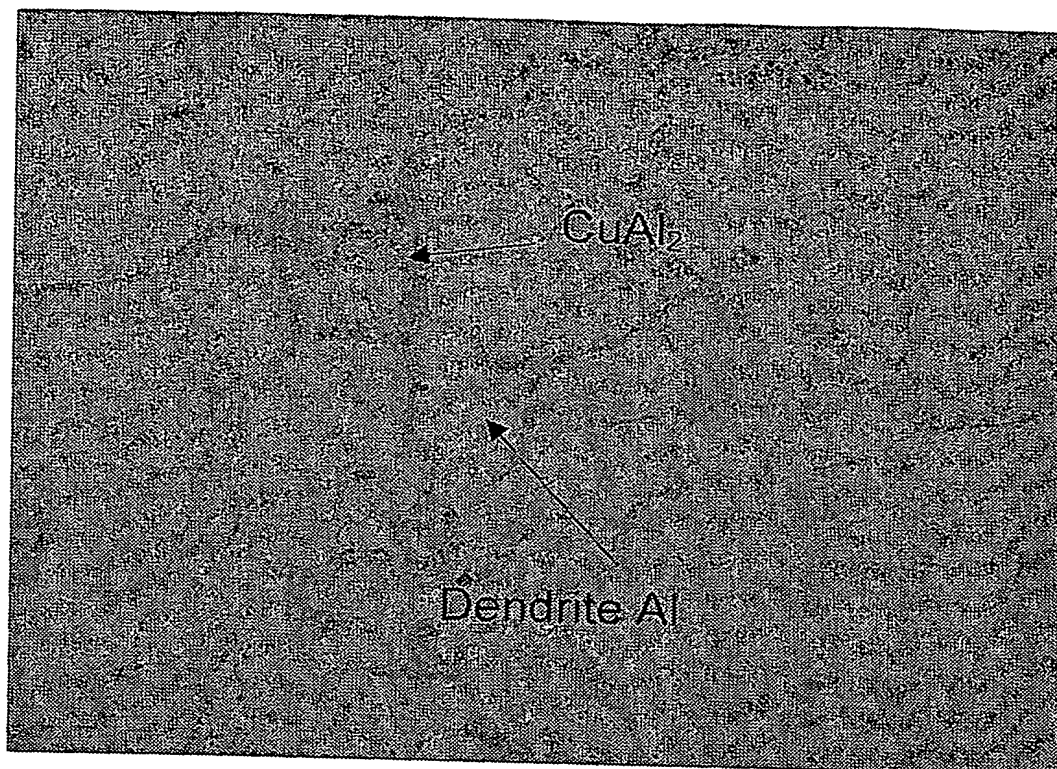
これらのことから、本実施例により、短時間で密着性あるAlN層が厚くアルミニウム合金表面に形成されることがわかる。また、CuAl₂の存在がAlNの形成を促進しているものと考えられる。

請 求 の 範 囲

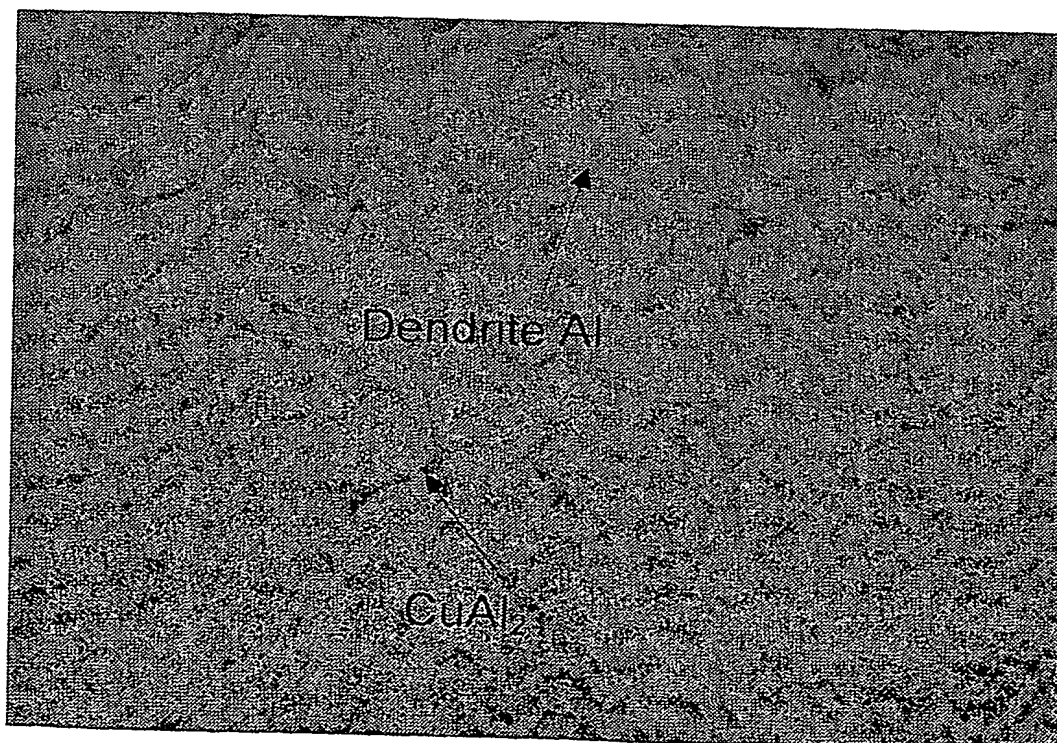
1. CuAl_2 を有するアルミニウム材料を準備する工程、及び該アルミニウム材料をプラズマ窒化する工程を有し、これにより前記アルミニウム材料の表面に窒化アルミニウム (AlN) 域を生成する、 AlN 域を表面に有するアルミニウム材料の製造方法。
2. 前記プラズマ窒化工程前に、前記アルミニウム材料をスパッタリング処理し前記アルミニウム材料の表面に存在する Al_2O_3 を除去する工程をさらに有する請求項 1 記載の方法。
3. 前記プラズマ窒化工程を $-167 \sim 630^\circ\text{C}$ で行う請求項 1 又は 2 記載の方法。
4. 前記プラズマ窒化工程は、活性化した第 1 の窒化性気体雰囲気下で、 $-50\text{V} \sim -50\text{kV}$ のパルス電圧を前記アルミニウム材料に $0.1\mu\text{s} \sim 10\text{ms}$ 印加する印加工程とその後の $0.1\mu\text{s} \sim 100\text{ms}$ の印加休止工程とからなる処理工程を有するか、又は $-50 \sim -800\text{V}$ の連続した直流電圧を印加する処理工程を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の方法。
5. 前記第 1 の窒化性気体は、窒素と水素とからなる気体を有する気体、及び／又は窒素ガスと水素ガスとを有する気体である請求項 4 記載の方法。
6. 前記プラズマ窒化工程において、 AlN を $0.05\mu\text{m}/\text{時}$ 以上で生成する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の方法。
7. 前記スパッタリング処理工程は、化学的反應活性化した第 2 の窒化性気体雰囲気下で、前記アルミニウム材料を陰極として直流電圧 $-50\text{V} \sim -4000\text{V}$ を印加して行う請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。
8. 得られたアルミニウム材料の AlN 域中に CuAl_2 を有する請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の方法。
9. 表面に AlN 域を有するアルミニウム材料であって、前記 AlN 域に CuAl_2 を有するアルミニウム材料。
10. 表面に AlN 域を有するアルミニウム材料であって、前記 AlN 域に CuAl_2 が微細分散してなるアルミニウム材料。

11. 前記A1N域はその厚さが0.1 μm 以上である請求項9又は10記載の材料。
12. 前記A1N域はその生成速度が0.05 $\mu\text{m}/\text{時}$ 以上である請求項9～11のいずれか1項記載の材料。
13. 前記A1N域はそのビッカース硬度 (H_v) が4 GPa以上である請求項9～12のいずれか1項記載の材料。
14. 前記A1N域はその熱伝導率が100 W/mK以上である請求項9～13のいずれか1項記載の材料。
15. 前記A1N域とアルミニウム材料との引張破断強度が、該アルミニウム材料の引張破断強度以上、15 GPa以下である請求項9～14のいずれか1項記載の材料。

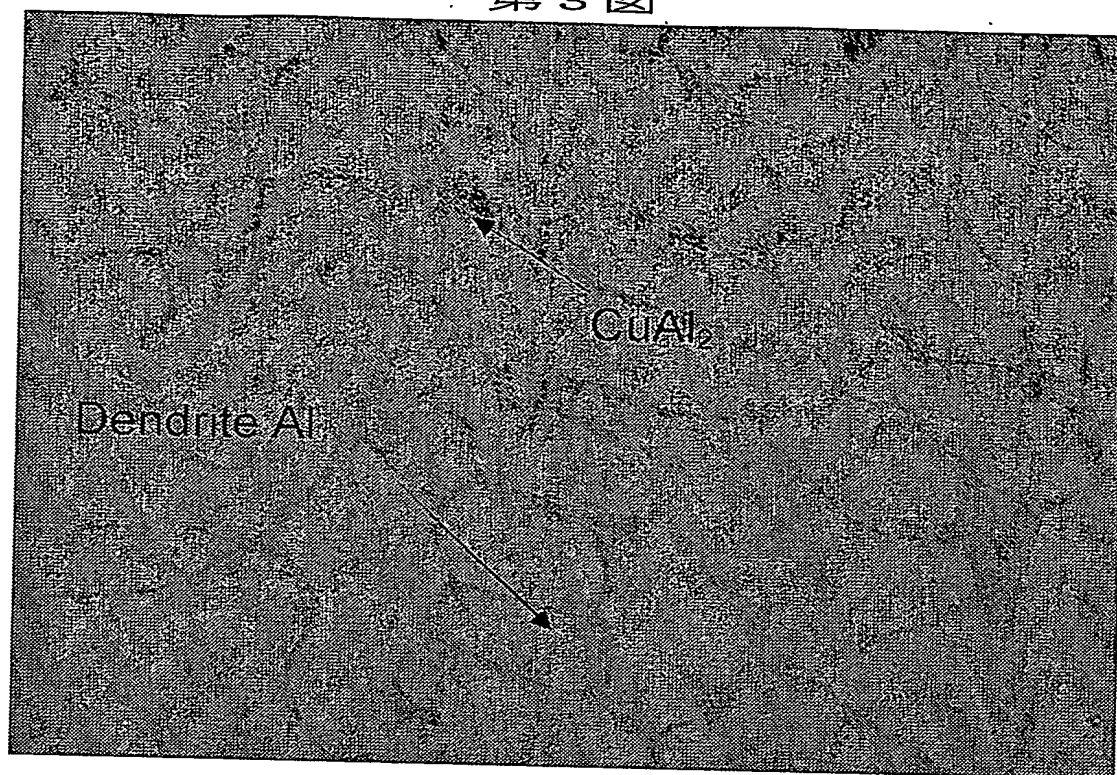
第 1 図



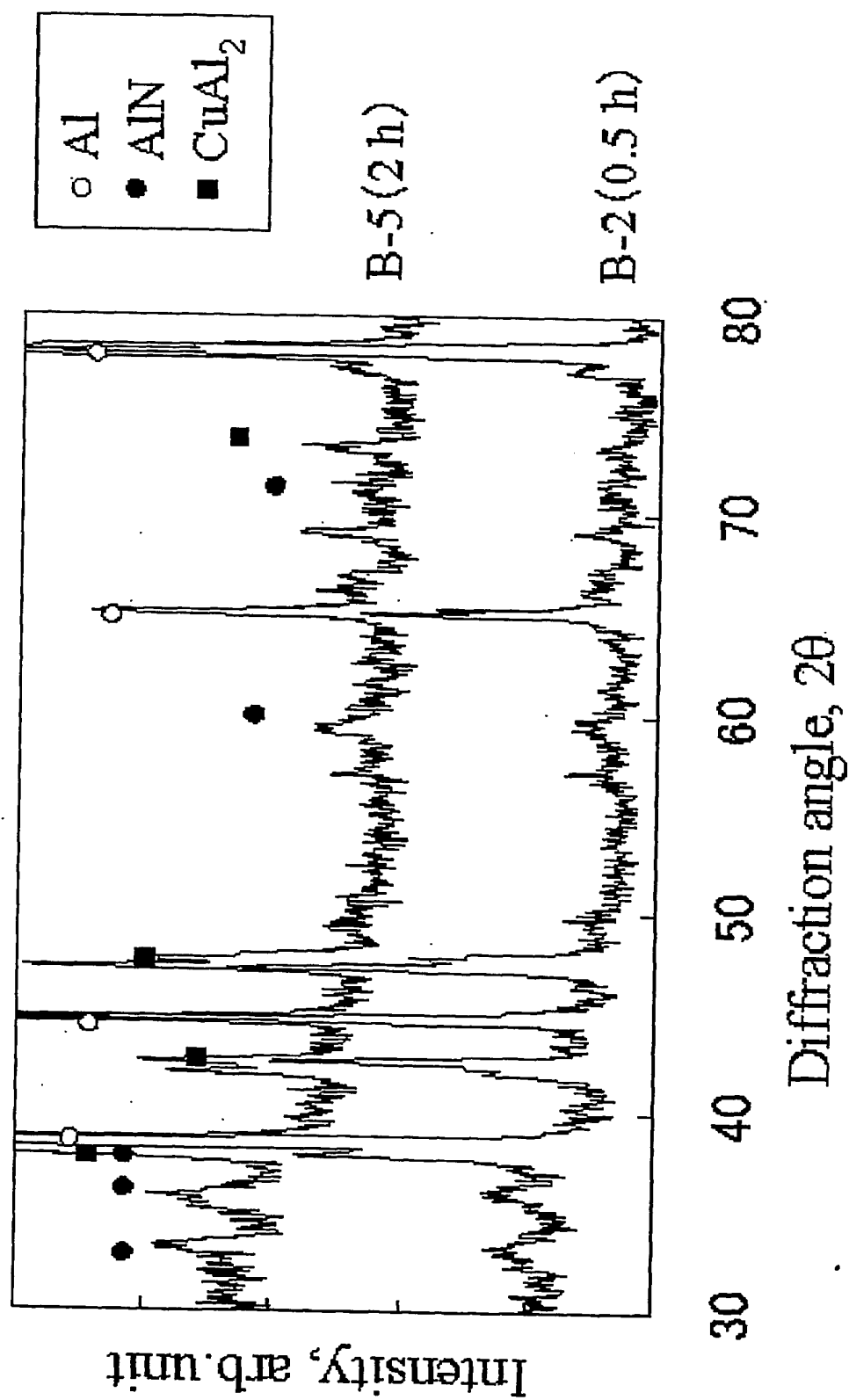
第 2 図



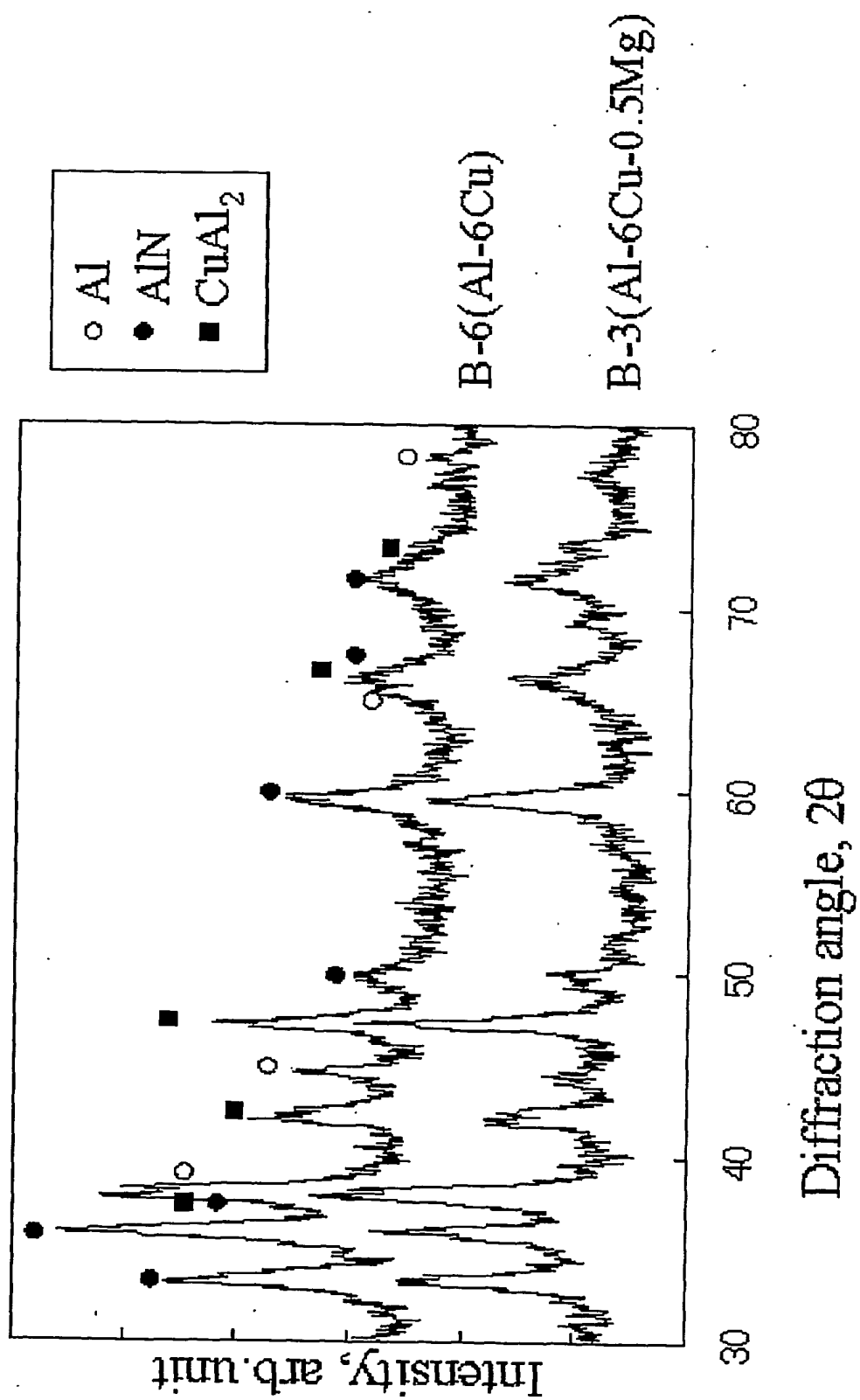
第 3 図



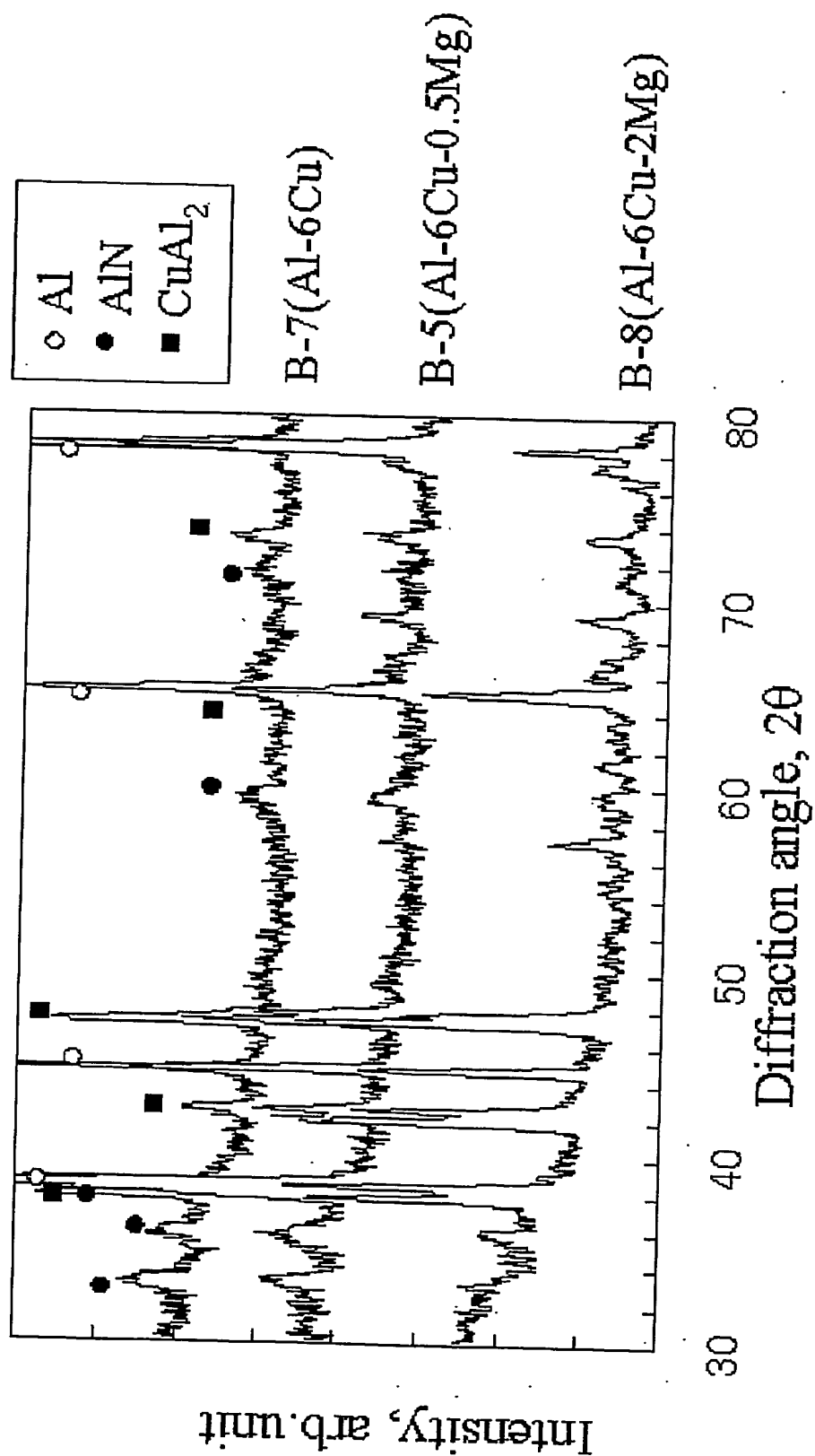
第 4 図



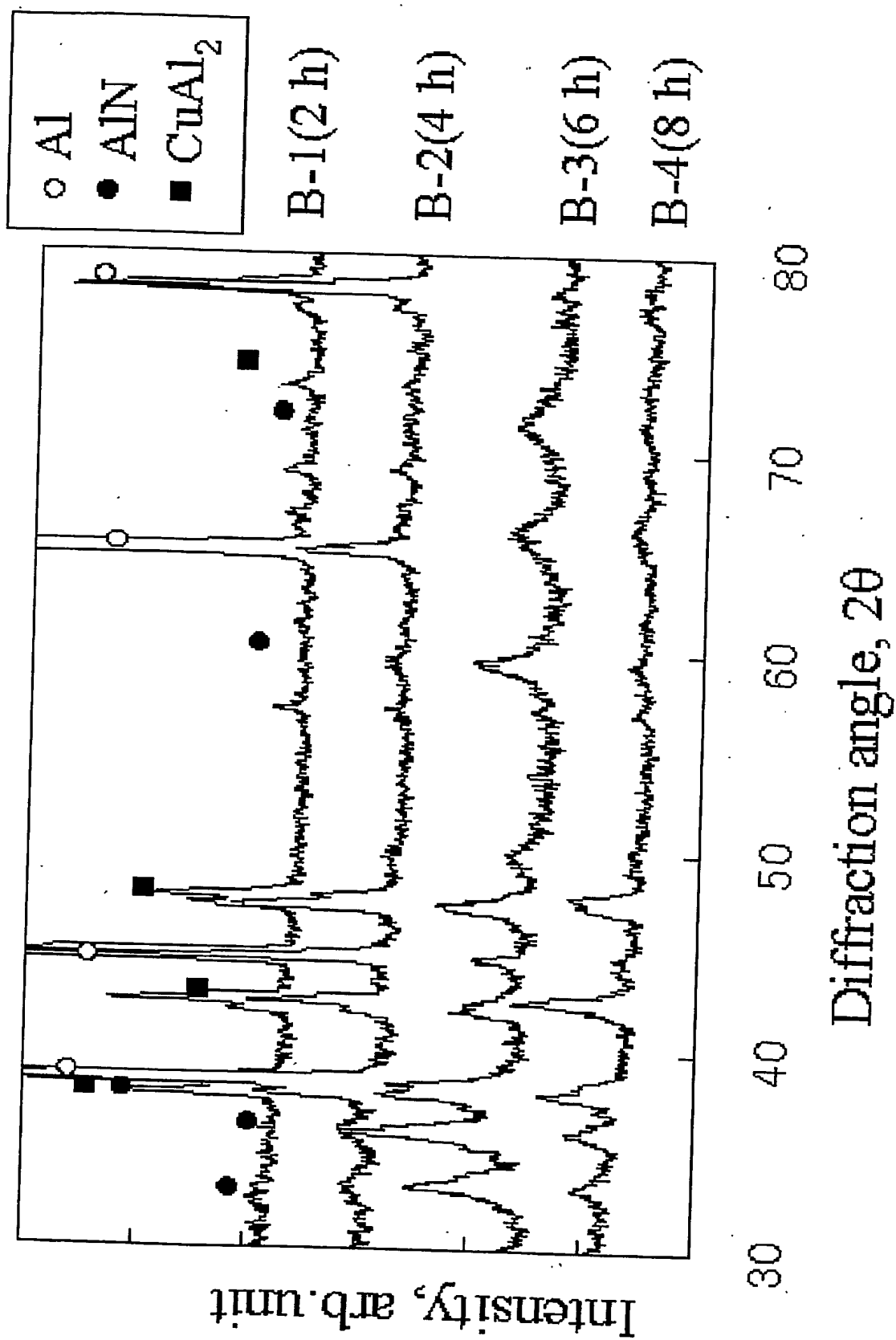
第 5 図



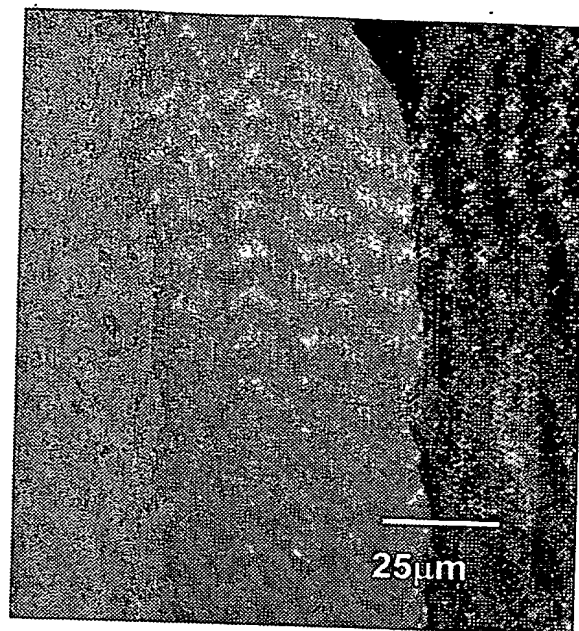
第 6 図



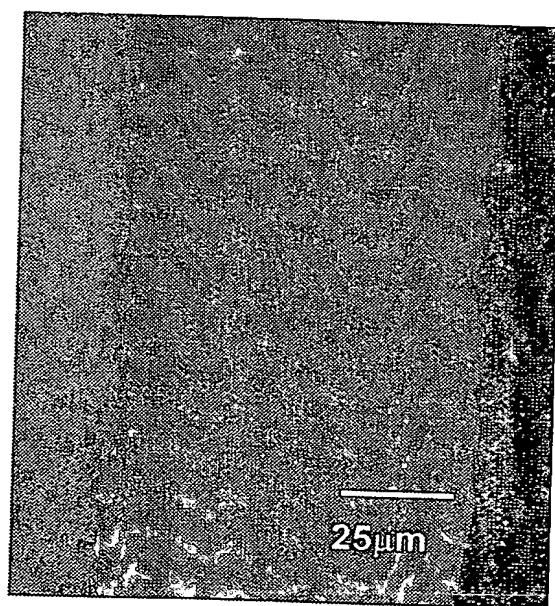
第 7 図



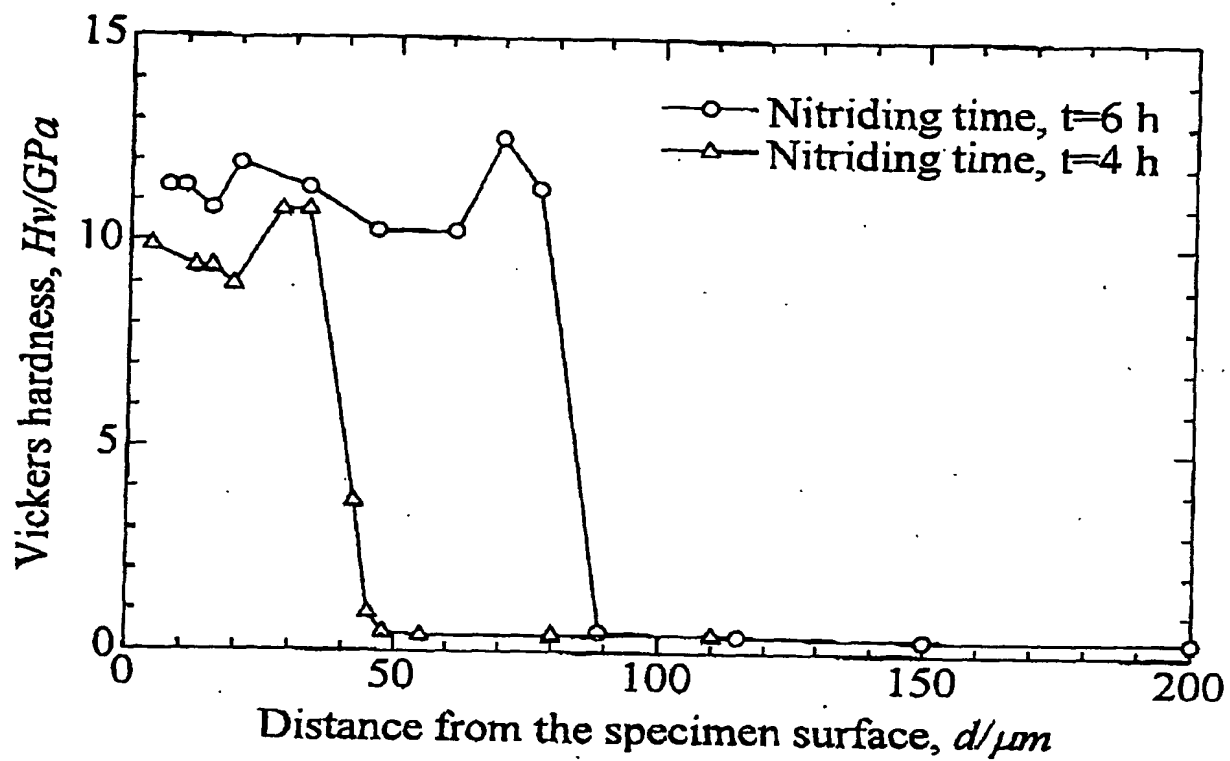
第 8 図



第 9 図



第 10 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C8/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C8/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 158271 A2 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO), 16 October, 1985 (16.10.85), Page 3, line 12 to page 19, line 28 & JP 60-211061 A & US 4597808 A1	1-9, 11-13
A	JP 8-260126 A (Kabushiki Kaisha Nippon Seikosho), 08 October, 1996 (08.10.96), Full text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2004 (14.04.04)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 8 / 36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 8 / 36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 158271 A2 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 1985. 10. 16 第3頁第12行-第19頁第28行 & JP 60-211061 A & US 4597808 A1	1-9, 11-13
A	JP 8-260126 A (株式会社日本製鋼所) 1996. 10. 08 全文 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423